

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5:  C08J 9/14		A1	(11) International Publication Number:  WO 94/25515
			(43) International Publication Date: 10 November 1994 (10.11.94)
(21) International Application Number:	PCT/US94/02360	(81) Designated States: CA, FI, JP, KR, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date:	4 March 1994 (04.03.94)		
(30) Priority Data:	28 April 1993 (28.04.93) 8 November 1993 (08.11.93)	US	Published <i>With international search report.</i>
US			
(71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US).			
(72) Inventors: PARK, Chung, P.; 8762 Stoneridge Court, Pickerington, OH 43147 (US). CHUM, Pak-Wing, Steve; 126 Juniper Street, Lake Jackson, TX 77566 (US). KNIGHT, George, W.; 1618 North Broad, Lake Jackson, TX 77566 (US).			
(74) Agent: DEAN, J., Robert; The Dow Chemical Company, Patent Dept., P.O. Box 515, Granville, OH 43023-0515 (US).			

(54) Title: PROCESS FOR MAKING CROSS-LINKED ETHYLENIC POLYMER FOAM STRUCTURES

## (57) Abstract

Disclosed is a process for making a cross-linked ethylenic polymer foam structure of an ethylenic polymer material of a cross-linked, substantially linear ethylenic polymer. The substantially linear ethylenic polymer has in an un-crosslinked state: (a) a melt flow ratio,  $I_{10}/I_2$   $\geq 5.63$ ; (b) a molecular weight distribution,  $M_w/M_n$ , defined by the equation:  $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ ; and (c) a critical shear rate at onset of surface melt fracture of at least 50 percent greater than the critical shear rate at the onset of surface melt fracture of a linear ethylenic polymer having about the same  $I_2$  and  $M_w/M_n$ . Further disclosed is a process for making the above foam structure.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-501447

(43)公表日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl.  
C 08 J 9/06  
// C 08 L 23:04

識別記号 CES  
府内整理番号 9268-4F

F I  
C 08 J 9/06

C E S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全35頁)

(21)出願番号 特願平6-524240  
(86) (22)川頃日 平成6年(1994)3月4日  
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)10月13日  
(86)国際出願番号 PCT/US94/02360  
(87)国際公開番号 WO94/25515  
(87)国際公開日 平成6年(1994)11月10日  
(31)優先権主張番号 08/054,329  
(32)優先日 1993年4月28日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 08/148,711  
(32)優先日 1993年11月8日  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー  
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド  
ランド・アボット・ロード・ダウ・センタ  
ー 2030  
(72)発明者 パーク, チャン・ピー  
アメリカ合衆国オハイオ州 43147 ピッ  
クリントン・ストーンリッジ・コート  
8762  
(72)発明者 チュム, バックーウィング・スティーブ  
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レー  
ク・シャクソン・ジュニパー・ストリート  
126  
(74)代理人 弁理士 齋藤 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物の製造法

(57)【要約】

交差結合した実質的に線状のエチレン系ポリマーのエチ  
レン系ポリマー物質の交差結合エチレン系ポリマー発泡  
構造物の製造法が開示される。この実質的に線状のエチ  
レン系ポリマーは非交差結合状態において(a)メルト  
フロー比、 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ；(b)方程式  $M/M \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ によって定義される  
分子量分布  $M/M$ ；および(c)ほぼ同じ  $I_1$  およ  
び  $M/M$  をもつ線状エチレン系ポリマーの表面メル  
トフラクチャー開始時の臨界剪断率よりも少なくとも5  
0%大きい表面メルトフラクチャー開始時の臨界剪断速  
度、をもつ。上記の発泡構造物の製造法も開示されてい  
る。

【特許請求の範囲】

1. (a) 分解性化学発泡剤および実質的に線状のエチレン系ポリマーを含有するエチレン系ポリマー物質を混合し加熱することによって発泡性溶融ポリマー物質を製造し；
  - (b) この発泡性溶融ポリマー物質中に交差結合を誘発させ；そして
  - (c) この発泡性溶融ポリマー物質を昇温にさらすことによって発泡性溶融ポリマー物質を膨張させて発泡構造物を製造する；諸工程からなる交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物を製造する方法であつて、実質的に線状のエチレン系ポリマーが非交差結合状態において、
    - i) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ；
    - ii) 方程式  $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$  によって規定される分子量分布  $M_w/M_n$ ；および
    - iii) ほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  をもつ線状エチレン系ポリマーの表面メルトフラクチャー開始時の臨界剪断速度よりも少なくとも 50% 大きい表面メルトフラクチャー開始時の臨界剪断速度；をもつことを特徴とする交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物の製造法。
2. 交差結合が放射線によって誘発される請求項 1 の方法。
3. 交差結合が交差結合剤によって誘発される請求項 1 の方法。
4.  $M_w/M_n$  が 1.5 ~ 2.5 である請求項 1 の発泡構造物。
5. 実質的に線状のエチレン系ポリマーがポリマー骨格にそって 0.01 ~ 3 の長鎖枝分かれ / 1000 炭素をもつ請求項 1 の発泡構造物。
6. ポリマー骨格にそって 0.01 ~ 1 の長鎖枝分かれ / 1000

炭素をもつ請求項 5 の発泡構造物。

7. ポリマー骨格にそって 0.05 ~ 1 の長鎖枝分かれ / 1000 炭素をもつ請求項 5 の発泡構造物。
8. 実質的に線状のエチレン系ポリマーがエチレン / アルファーオレフィン系コポリマーである請求項 1 の発泡構造物。

9. 実質的に線状のエチレン系ポリマーがエチレンモノマーと1-オクテン、1-ブテン、1-ヘキセン、および4-メチル-1-ペンテンからなる群からえらばれたコモノマーとのコポリマーである請求項8の発泡構造物。
10.  $I_{10}/I_2$  が8以上である請求項1の発泡構造物。
11.  $I_{10}/I_2$  が9以上である請求項1の発泡構造物。
12. レオロジー処理インデックス (rheological process index) が、ほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  において長鎖枝分かれを欠く線状エチレン系ポリマーのそれの70%以下である請求項1の発泡構造物。
13. エチレンポリマー物質が更に低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、およびエチレン/アクリル酸コポリマーからなる群からえらばれたポリマーを含む請求項1の発泡構造物。

【発明の詳細な説明】

交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物の製造法

本発明は加工性および物性の増強された交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物を製造するための組成物および製造法に関する。

商業的に入手しうる交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物(X L P E)は典型的には高圧法で製造された通常の低密度ポリエチレン(L D P E)樹脂を用いて製造される。L D P E樹脂はその比較的低い融点と望ましい加工性のために有利であることが見出された。

増大した強度と弾性をもち然もL D P Eの使用によって与えられた低い発泡密度と望ましい樹脂加工性を保持するX L P E発泡構造物をもつことは望ましいことである。強度と弾性を増大させる1つの手段は、通常の線状低密度ポリエチレン(LL D P E)、すなわちエチレンとC<sub>4-10</sub>アルファーオレフィンとのコポリマーを使用することである。不幸にしてLL D P E樹脂はX L P E発泡体に処理するのが困難であり、貧弱な品質の比較的高密度の発泡構造物をもたらす。LL D P EのX L P E発泡構造物に似た強度と弾性をもち然もL D P E樹脂に似た非交差結合状態の加工性をもつ樹脂からなるX L P E発泡構造物をもつことは好ましいことである。

本発明によれば、交差結合した、実質的に線状のエチレン系ポリマーからなるエチレン系ポリマー物質の交差結合エチレン系ポリマー発泡構造物が提供される。この実質的に線状のエチレン系ポリマーは非交差結合の状態において、a) I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> ≥ 5.63のメルトフロー比、b) 式M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ≤ (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) - 4.63によって定義される分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、およびc) ほぼ同じI<sub>2</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>をもつ線状エチレン系ポリマーの表面メルトフラクチ

ヤーの開始における臨界剪断速度よりも少なくとも50%大きい表面メルトフラクチヤー開始における臨界剪断速度をもつ。この発泡構造物は強くて弾性があり、低密度である。この発泡構造物は、交差結合LL D P Eからなる発泡構造物に似た高い強度と弾性をもち、L D P Eに似た低密度および品質をもつ。

更に本発明によれば、交差結合したエチレン系ポリマー発泡構造物の製造法が

提供される。まず、分解性化学発泡剤および実質的にエチレン系ポリマーからなるエチレン系ポリマー物質をブレンドし加熱することによって、発泡性溶融ポリマー物質を製造する。このエチレン系ポリマー物質はa)  $I_{10}/I_2 \geq 5.63$  のメルトフロー比、b) 式  $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$  によって定義される分子量分布  $M_w/M_n$ 、およびc) ほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  をもつ線状エチレン系ポリマーの表面メルトフラクチャーの開始時の臨界的剪断速度よりも少なくとも50%大きい表面メルトフラクチャーの臨界的剪断速度をもつ。第二に、交差結合は発泡性溶融ポリマー物質中に誘起される。第三に、発泡性溶融ポリマー物質は、それを昇温にさらして発泡構造物にすることによって膨張される。実質的に線状のエチレン系ポリマーはLDPEよりも加工性および発泡性がよく、LDPEに類似している。

本発明の交差結合発泡構造物は従来技術の交差結合発泡構造物よりもすぐれた多くの利点を提供する。本発明の構造物は交差結合LDPEの発泡構造物と類似の望ましい高い強度および弾性をもち、そして交差結合LDPEの発泡構造物と同様の望ましい低い密度をもつ。本発明の構造物は交差結合LDPE発泡構造物よりも大きい強度と弾性をもち、同様に軟化させることができる。本発明の構造物は軟質エチレンコポリマーたとえばエチレン/酢酸ビニルコポリマー、またはポリ塩化ビニルとニトリルゴムとのブレンドの発泡構造物を作るのと同様の柔らかさをもつか、より大きな強度と弾性を

もつ。また、本発明の構造物はEVA発泡構造物よりも熱的に安定であり、発泡膨張、製作および使用中に不快な臭いを発生しない。ソフトな強い交差結合発泡構造体はスポーツ用品、医療装置およびクッション用品に有用である。

次のパラグラフにおいて、実質的に非交差結合状態の実質的に線状のエチレン系ポリマーの化学的および物理的特性、および該ポリマーの製造法を記述する。実質的に線状のエチレン系ポリマーを交差結合させ膨張もしくは発泡させて本発明の交差結合発泡構造物を作る。非交差ポリマーの望ましい特性は、交差結合および発泡の前の又は交差結合および発泡中のポリマーの押し出し及び処理を助ける

弾力性のある実質的に線状のエチレン系ポリマーは異常な性質（これらの性質の異常な組合せを含む）をもち、新規ポリマーの増大した加工性を導く。この実質的に線状のエチレン系ポリマーは高度に枝分かれした低密度ポリエチレンと同様の加工性をもつが、その強度と破断強度は線状低密度ポリエチレンと類似している。

この実質的に線状のエチレン系ポリマーは好ましくは、ほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  をもつ線状エチレン系ポリマーの表面メルトフラクチャー開始の臨界剪断速度よりも少なくとも 50% 大きい表面メルトフラクチャー開始の臨界剪断速度、をもつ。

この弾力のある実質的に線状のエチレン系ポリマーはまたほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  の匹敵する線状エチレン系ポリマーの P I の 70% 以下の処理インデックス (Processing Index, PI) をもつ。

この弾力のある実質的に線状のエチレン系ポリマーはまた好ましくは  $I_{10}/I_2 \geq 5.63$  のメルトフロー比をもち、そして好ましくは式  $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$  によって定義される分子量分布  $M_w/M_n$  をもつ。

弾力のある実質的に線状のエチレン系ポリマーのなかでエチレン

ホモポリマーまたはエチレンと少なくとも 1 種の  $C_3 - C_{20}\alpha$ -オレフィンコモノマーとのコポリマーが特に好ましい。

実質的に線状のポリマーのその他の性質として a) 好ましくは  $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$  の密度および b) 好ましくは  $0.01 \text{ g}/10\text{分} \sim 1000 \text{ g}/10\text{分}$  のメルトイインデックス  $I_2$  があげられる。

好ましくはメルトフロー比  $I_{10}/I_2$  は 7 ~ 20 である。

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は好ましくは 3.5 以下であり、更に好ましくは 1.5 ~ 2.5、最も好ましくは 1.7 ~ 2.3 である。

この明細書を通してすべて「メルトイインデックス」もしくは「 $I_2$ 」は A S T M D-1238 (190°C / 2.16 kg) に従って測定され、「 $I_{10}$ 」は A S T M D-1238 (190°C / 10 kg) に従って測定される。

これらの新規ポリマーのメルト張力も約驚異的に良好である。たとえば 2 g 以

上の高い値である。非常に狭い分子量分布（すなわち $M_w/M_n$  1.5～2.5）をもつポリマーについて特にそのことがいえる。

本発明の発泡構造物に有用な、好ましい実質的に線状のエチレン系ポリマーは、次の諸性質をもつ。メルトフロー比インデックス（ASTM方法D-1238条件E）に従って測定) 0.5～2.0 dg/分、好ましくは2.5～1.0 dg/分；メルトイソインデックス比 $I_{10}/I_2$  (ASTM D-1238に従って測定) 7.5より大、更に好ましくは9より大；単一のDSC（走査示差熱計）溶融ピーク。

実質的に線状のポリマーはエチレンのホモポリマー、またはエチレンと少なくとも1種の $C_3-C_{20}\alpha$ -オレフィンおよび/または $C_2-C_{20}$ アセチレン性化合物および/または $C_4-C_{18}$ ジオレフィンおよび/または他の不飽和コモノマーとのコポリマーでありう。

る。有用なコモノマーとしてエチレン性不飽和モノマー、共役または非共役ジエン、ポリエンがあげられる。好ましいモノマーとして $C_3-C_{10}\alpha$ -オレフィンとくに1-プロパン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、および1-オクテンがあげられる。他の有用なコモノマーとしてスチレン、ハロもしくはアルキル置換のスチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1,4-ヘキサジエン、およびナフテン類（たとえばシクロヘキサン、シクロヘキセン、およびシクロオクテン）があげられる。

「実質的に線状のポリマー」なる用語は、ポリマー骨格が0.01長鎖枝分かれ/1000炭素～3長鎖枝分かれ/1000炭素、更に好ましくは0.01長鎖枝分かれ/1000炭素～1長鎖枝分かれ/1000炭素、とくに0.05長鎖枝分かれ/1000炭素～1長鎖枝分かれ/1000炭素、で置換されていることを意味する。

「線状エチレン系ポリマー」なる用語は、エチレン系ポリマーが長い鎖枝分かれをもたないことを意味する。すなわちこの線状エチレン系ポリマーに、たとえば通常の線状低密度ポリエチレンポリマーまたはたとえばチグラー重合法（たとえば米国特許第4,076,698号または第3,645,992号）を使用し

て製造した線状高密度ポリエチレンポリマーのように、長鎖枝分かれをもたない

「線状エチレン性ポリマー」なる用語は、高圧法によって製造され当業者に多くの長鎖枝分かれをもつことの知られている枝分かれポリエチレン、エチレン／酢酸ビニルコポリマー、またはエチレン／エステルコポリマーのような枝分かれしたエチレン性ポリマーを旨及していない。

長鎖枝分かれはここでは、少なくとも 6 個の炭素の鎖長として定義される。これより上の鎖長は<sup>13</sup>C 核磁気共鳴 (NMR) スペクト

ルを使用して区別することはできない。長鎖はポリマー骨格の長さとほぼ同じ長さほど長くありうる。

長鎖枝分かれは<sup>13</sup>C NMR 分光計を使用することによって決定され、Randal (Rev. Macromol. Chem. Phys.) (29 (2&3) )、P. 285-287 の方法を使用することによって定量される。

実質的に線状のエチレン系ポリマーに関するすぐれた教示および製造法は 1992 年 9 月 9 日出願の米国出願継続番号 07/939, 281 および 1992 年 10 月 15 日出願の 07/776, 130 にみられる。

「メルト張力」は特別に設計されたブーリイ・トランスデューサをメルトイインデクサーと組合せで使用することによって測定される。メルト張力は押出し物またはフィラメントが 30 rpm の標準速度でブーリー上を通過する際に及ぼす荷重である。メルト張力の測定は、東洋精機によって行われジョン・ディアリーによって Rheometers for Molten Plastics (Van Nortrand Reinhold Co. (1982 刊行)) の 250-251 頁に記載されているメルト弾力テスターと類似である。

SCBDI (Short Chain Branch Distribution Index) または CDBI (Composition Branch Index) は、中央合計コモノマー含量の 5% 以内のコモノマー含量をもつポリマー分子量の重量% として決定される。ポリマーの CDBI は当業技術において知られている技術から得たデータから容易に計算することができる。このよう

なデータとしてたとえば温度上昇溶離分離（TREFと略称）があげられ、これはたとえばフィルドらの Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vo

I. 20, p. 441 (1982) に、または米国特許第4, 798, 081号に記載されている。本発明の実質的に線状のエチレン系ポリマーのSCBD I またはCDB Iは好ましくは30%より大きく、とくに50%より大きい。すなわち、実質的に線状のポリマーは均一に枝分かれしている。

本発明のポリマーの独特の特性は、全く予想されない流れの性質であり、そこでは  $I_{10}/I_2$  の値が多分散インデックス（すなわち  $M_w/M_n$ ）から実質的に無関係である。これは、多分散インデックスが増大するにつれて  $I_{10}/I_2$  も増大するようなレオロジー性をもつ通常のポリエチレン樹脂とは対照的である。ここに記載した実質的に線状のエチレン系ポリマーについて、  $I_{10}/I_2$  値は長鎖枝分かれの量を示す（すなわち、  $I_{10}/I_2$  値が高いほど長鎖枝分かれは大きい）。

本発明におけるエチレンの又はエチレン/ $\alpha$ -オレフィンの実質的に線状のエチレン性ポリマーの分子量は、ASTM D-1238、条件190°C/2:1 6 kg (正式には条件(E)として、または  $I_2$  としても知られている) によるメルトイントインデックスを使用して好都合に示される。メルトイントインデックスはポリマーの分子量に反比例する。すなわち、分子量が高いほどメルトイントインデックスは低い。然しその関係は線状ではない。本発明に使用する、エチレンまたはエチレン/ $\alpha$ -オレフィンの実質的に線状のエチレン系ポリマー、のメルトイントインデックスは一般に0. 01 g/10分~1000 g/10分、好ましくは0. 05 g/10分~100 g/10分、とくに0. 1 g/10分~20 g/10分である。

添加剤たとえば酸化防止剤（例としてIrganox 1010のような障害フェノール、ホスファイト（例としてIrgafos 168）、顔料をポリエチレン組成物中に含有させてそれらが本発明のポリマーの増大した性質を妨害しないようにすることができる。

実質的に線状のエチレン系ポリマーと好適な異なったエチレン系ポリマーまたは他の天然もしくは合成ポリマーとのブレンドからなるエチレン系ポリマー物質も可能である。好適な異なったエチレン系ポリマーとして低密度ポリエチレン（LDPE）（たとえば高圧、フリーラジカル重合技術）、中密度ポリエチレン（MDPE）、および高密度ポリエチレン（HDPE）（たとえば米国特許第4,076,698号に記載されているようなチグラー触媒を使用して製造されたもの）、エチレン／エステルコポリマー、エチレン／ビニルアセテートコポリマー、エチレンとエチレン性不飽和カルボン酸とのコポリマー、α-エチレン性物質などのホモポリマーおよびコポリマー、があげられる。他の好適なポリマーとしてポリスチレン（高衝撃ポリスチレンを含む）、ステレン-ブタジエンブロックコポリマー、ポリイソブレン、およびその他のゴムがあげられる。高融点の樹脂を主要割合で含むブレンドが好ましい。組成とは無関係に、エチレン性ポリマー物質は好ましくは50重量%以上の更に好ましくは70重量%以上のエチレン性モノマー単位を含む。エチレン系ポリマー物質は完全にエチレン性モノマー単位から構成されていてもよい。好ましいブレンドは実質的に線状のエチレン系ポリマーと他の通常のエチレン系ポリマーたとえばLDPE、HDPE、エチレン／アクリル酸コポリマー（EAA）、およびLLDPE、とのブレンドである。

本発明による実質的に線状のポリマーの改良された溶融弾性と加工性は、その製造法からもたらされると信じられる。このポリマーは連続の（バッチとは対照的）制御された重合法により少なくとも1個の反応器を使用して製造することもできるが、多くの反応器を使用して（たとえば米国特許第3,914,342号に記載されているような多段反応器形態を使用して）所望の性質をもつポリマーを製造するに十分な重合温度および圧力において製造することもで

きる。本発明の方法の1つの態様によれば、ポリマーはバッチ法とは対照的に連続法において製造される。好ましくは、重合温度は拘束幾何触媒技術を使用して20°C～250°Cである。高い $I_{10}/I_2$ 比（たとえば $I_{10}/I_2$ が7以上、好ましくは8以上、更に好ましくは9以上）をもつ狭い分子量分布のポリマー（ $M_w/M_n$ が1.5～2.5）を望むならば、反応器中のエチレン濃度は好ましく

は反応器内容物の8%以下、とくに反応器内容物の4重量%以下である。好ましくは、重合は溶液重合法で行われる。一般に、 $I_{10}/I_2$  の操作は、ここに述べる新規ポリマーを生じる比較的低い $M_w/M_n$  を保持しながら、反応器温度および/またはエチレン濃度の関数である。減少したエチレン濃度および高い温度は一般に高い $I_{10}/I_2$  を生ずる。

個々のポリマー試料の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、140°Cの温度で操作される3つの混合多孔カラム (ポリマー・ラボラトリーズ  $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$  および $10^6$ ) を備えるWatersの150°C高温クロマトグラフ装置上のゲル透過クロマトグラフ (GPC) によって分析される。溶媒は1, 2, 4-トリクロロベンゼンであり、そこから0.3重量%の試料溶液が注入用に製造される。流量は1.0ml/分であり、注入量は200μlである。

分子量分布は、狭い分子量分布のポリスチレン標準物質 (ポリマー・ラボラトリーズから) をその溶離容積との組合せにおいて使用することによって推論される。当量ポリエチレン分子量は (Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6 (621) 1968) にWilliams and Wordによって述べられているように) ポリエチレンおよびポリスチレンの適切なMark-Houwink係数を使用することによって決定される。次の式が誘導される。 $M_{\text{PE}} = a^* (M_{\text{PS}})^b$  この式において、 $a = 0.4316$ 、

$b = 1.0$ 、である。重量平均分子量 $M_w$  は次式により通常の方法で計算される。 $M_w = \sum W_i * M_i$ 。ここに $W_i$  および $M_i$  はGPCカラムから溶離する*i*番目のフラクションのそれぞれ重量フラクションおよび分子量である。

レオロジー処理インデックス (P1) はガス押出しレオメータ (GER) によって測定される。GERはM. Shida、R. N. Shroff およびL. N. CancioによってPolym. Eng. Sci., Vol. 17, No. 11, p 770 (1977) に、及びJohn DearlyによってRheometers for Molten Plastics 第97-99頁 (Van Nostrand Reinhold Co. 1982年刊行) に記載さ

れている。処理インデックスは190℃の温度、および2500 p s i g の窒素圧力で、直径0.0296インチ、180度の入口角をもつ20:1のL/Dダイイを使用して測定される。GER処理インデックスはミリポイズ単位で次式から計算される。

$$P_1 = 2.15 \times 10^6 \text{ ダイン/cm}^2 / (1000 \times \text{剪断速度})$$

ここに  $2.15 \times 10^6$  グAIN/cm<sup>2</sup> は2500 p s i での剪断応力であり、剪断速度は次式によって表される壁の剪断速度である。

$$32Q' / (60 \text{ 秒/分}) (0.745) (\text{直径} \times 2.54 \text{ cm}/\text{インチ})^3$$

ここに  $Q'$  は押出し量 (g/分) であり、

0.745はポリエチレンの溶融密度 (g/cm<sup>3</sup>) であり、そして  
直径は毛管のオリフィス直径 (インチ) である。

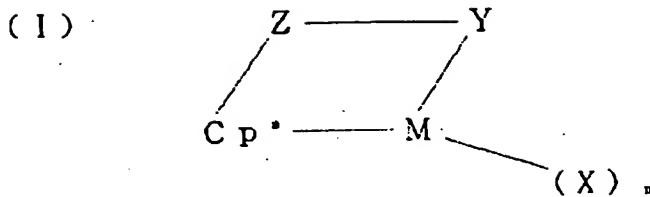
$P_1$  は  $2.15 \times 10^6$  ダイン/cm<sup>2</sup> の見掛け剪断率で測定した物質の見掛け粘度である。

ここに開示する実質的に線状のエチレン系ポリマーについて、 $P_1$  はほぼ同じ  $I_2$  および  $M_w/M_n$  の匹敵する線状エチレン性ポリマーのそれの70%以下である。

ここに使用する拘束幾何触媒として好ましくは、1990年7月3日出願の米国出願No. 543, 403; 1991年9月12日出願のNo. 758, 654; 1991年9月12日出願のNo. 768, 660; および1991年6月24日出願のNo. 720, 041があげられる。米国特許第5, 026, 798号に教示されているモノシクロペンタジエニル遷移金属のエチレン系重合触媒も本発明のポリマーを製造するのに使用のに好適である。

実質的に線状のエチレン系ポリマーを製造するのに有用な拘束幾何触媒は金属触体と共に触媒とからなる。

金属触体は式(1)に相当する。



式 (1)において、

Mは元素の周期律表の第3～10族またはランタナイト系列からなる群からえらばれ；

$C_p^n$  はMに  $\eta^5$  結合様式で結合する、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、シクロペンタジエニル、およびR置換シクロペンタジエニルからなる群からえらばれ；

Xはそれぞれの場合独立に、ハイドライド、ハライド、30個までの炭素原子のアルキル、合計30個までの炭素と酸素の原子をも

つアルコキシ、サイアナイト、アジド、アセチルアセトネート、30個までの炭素原子のアリール合計30個までの炭素と酸素の原子をもつアリールオキシ；ノルボニル；およびベンジルからなる群からえらばれたアニオン性リガンドであり；

nは0、1、2、3または4であり、且つMの原子価より2少なく；

YはNR<sup>n</sup>、PR<sup>n</sup>、O、またはSであり；

ZはCR<sub>2</sub><sup>\*</sup>、CR<sub>2</sub><sup>\*</sup>CR<sub>2</sub><sup>\*</sup>、SiR<sub>2</sub><sup>\*</sup>、SiR<sub>2</sub><sup>\*</sup>SiR<sub>2</sub><sup>\*</sup>であり；

Rは1～20個の炭素原子をもつアルキル、シアノ、ノルボルニル、ベンジル、20個までの炭素原子のアリール、(R')<sub>3</sub>Siおよび(R')<sub>3</sub>Geからなる群からえらばれ；

R'はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルおよび20個までの炭素原子のアリールからなる群からえらばれ；

R"はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、20個までの炭素原子のアリール；ベンジル、合計20個までの炭素とハロゲンの原子をもつハロアリール、2-メトキシフェニ

ル、4-メトキシフェニル、および2-ノルボニルからなる群からえらばれ、そして

$R''$  は水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、合計20個までの炭素とハロゲンの原子をもつハロアルキル、20個までの炭素原子のアリール、および合計20個までの炭素とハロゲンの原子のハロアリールからなる群からえらばれる。

好みしい金属錯体は式(1)の錯体である。ただし式中、

Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり；

Xはそれぞれの場合独立に、ハライド、30個までの炭素原子のアルキル、30個までの炭素原子のアリール、およびベンジルからなる群からえらばれ、

nは1または2であり；

YはNR"であり；

ZはCR<sub>2</sub>" CR<sub>2</sub>" またはSiR<sub>2</sub>"であり；

Rは1~20個の炭素原子をもつアルキル、ベンジル、20個までの炭素原子のアリール、および(R')<sub>3</sub>Siからなる群からえらばれ；

R'はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、および20個までの炭素原子のアリールからなる群からえらばれ；

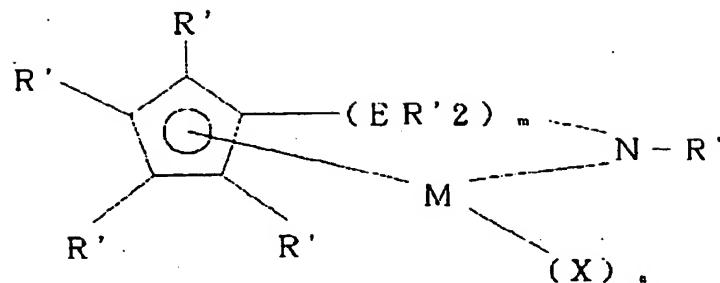
R"はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、20個までの炭素原子のアリール、およびベンジルからなる群からえらばれ；そして

R"は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、および20個までの炭素原子のアリールからなる群からえらばれる。

錯体は二量体または高級オリゴマーとして存在しうることに注目すべきである。更に好みしくは、R、ZまたはR"のうちの少なくとも1つは電子供与性部分である。従って、高度に好みしくはYは式-NR"一または-PR"-に相当する窒素もしくはリン含有の基である。ただしR"はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、すなわちアルキルアミドまたはアルキルホスフィドである。

最も高度に好みしい錯体化合物は次式(II)に相当するアミドシランーまたはアミドアルカンジイル化合物である。

(II)



ただし式 (II)において、

Mはシクロペンタジエニル基に $\eta^5$  結合様式で結合したチタン、

ジルコニウムまたはハフニウムであり；

R'はそれぞれの場合独立に、水素、シリル、アルキル、アリールおよびそれらの組合せ、からなる群からえらばれ、該R'は10個までの炭素またはケイ素原子をもつ；

Eはケイ素または炭素であり；

Xはそれぞれの場合独立に、ハイドライド、ハロ、アルキル、アリール、アリールオキシ、またはアルコキシであり、該Xは10個までの炭素をもつ；

mは1または2であり；そして

nは1または2である。

上記の最も高度に好ましい金属配位化合物の例として、

アミド基上のR'がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体を包含する)、ノルボルニル、ベンジル、またフェニルである化合物；シクロペンタジエニル基がシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、またはオクタヒドロフルオレニル基である化合物；上記シクロペンタジエニル基上のR'が水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体を包含する)、ノルボルニル、ベンジル、またはフェニルである化合物；およびXがクロロ、ブロモ、ヨード、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体を包含する)、ノルボルニル、ベンジル、またはフェニルである化合物、があげられる。

特定の化合物として次のものがあげられる。(レーブチルアミド) (テトラメ

チル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - (1, 2-エタンジイルジルコニウムジ  
クロライド; (t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニ  
ル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロライド; (メチルアミド) (テトラメ  
チル- $\eta^5$  -

シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド; (メチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロライド; (エチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - メチレンチタンジクロライド; (t-ブチルアミド) ジベンジル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロライド; (フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル、および (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^6$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジメチル。

錯体は、金属Mの誘導体とシクロペンタジエニル化合物の第1族金属誘導体もしくはグリニア誘導体とを溶媒中で接触させ、そして塩副生物を分離することによって製造することができる。金属錯体の製造に使用するのに好適な溶媒は脂肪族または芳香族の液体、たとえばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、またはそれらの混合物である。

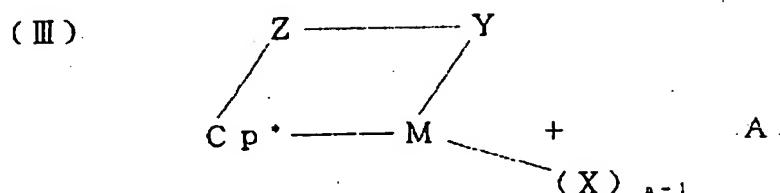
好みしい態様において、金属化合物は $MX_{n+1}$ である。すなわちMは対応する $MX_{n+2}$ 中よりも低い酸化状態にあり、所望の最終化合物中の酸化状態より低い酸化状態にある。その後に非干渉性酸化剤を使用して金属の酸化状態を上昇させることができる。この酸化は錯体自体の製造に使用する溶媒および反応条件を使用して反応試剤を単に接触させることによって達成される。「非干渉性酸化剤」なる用語は、所望の錯体生成または後の重合法を妨害することなしに金属の酸化状態を上昇させるに十分な酸化ポテンシャルをもつ化

合物を意味する。特に好適な非干涉性酸化剤は  $A g C$  I または有機ハライドたとえばメチレンクロライドである。上記の教示は 1990 年 7 月 3 日出願の米国出願第 545, 403 号および 1991 年 5 月 20 日出願の第 702, 475 号に記載されている。

なお、錯体は「金属配位錯体 (I) の製造」と題する 1991 年 10 月 15 日にピーター・ニキアスおよびデーヒット・ウイルソンの名前で出願された米国出願 No 778, 433 号および「金属配位錯体 (II) の製造」と題する 1991 年 10 月 15 日にピーター・ニキアスおよびデーヒット・ウイルソンの名前で出願された米国出願 No 778, 432 号の教示に従って製造することができる。

ここに使用する好適な共触媒として、アルミニオキサンとともにメチルアルミニオキサンのポリマーまたはオリゴマー、ならびに不活性、非相溶性の、非配位性イオン生成性化合物があげられる。いわゆる変性メチルアルミニオキサン (MMAO) も共触媒として使用するのに好適である。このような変性アルミニオキサンの 1 つの製造技術は米国特許第 5, 041, 584 号に記載されている。アルミニオキサンはまた米国特許第 5, 542, 199 号、第 4, 544, 762 号、第 5, 015, 749 号、および第 5, 041, 585 号に記載されているように製造することもできる。好ましい触媒は不活性非配位性ホウ素化合物である。

ここに記載のポリマーを重合させるのに使用することのできるイオン活性触媒種は次式 (III) に相当する。



式 (III)において、  
 $M$ 、 $Cp^*$ 、 $X$ 、 $Y$ および $Z$ は上記の式 (I) について定義したとおりであり

$n$ は 1、2、3 または 4 であって、 $M$ の酸化状態より 2 小さく；

$A$ は非配位性の相溶性アニオンである。

ここに使用する「非配位性の相溶性アニオン」とは、カチオンを含むモノシク

ロペントジエニルまたは置換モノシクロペントジエニル基に配位しないか、又は該カチオンに弱く配位して中性ルイス塩基によって置換されるに十分に動きうる、アニオンのことをいう。非配位性の相溶性アニオンとは、本発明の触媒系に電荷均衡性アニオンとして働くとき、アニオン置換分または断片を移動させず、それによって中性の4個のメタロセンおよび中性金属副生物を生成させない相溶性アニオンのことを特にいう。「相溶性アニオン」とは、始めに生成した錯体が分解するときに中性に劣化せず、錯体の所望の爾後の重合またはその他の使用を妨害しないアニオンのことをいう。

本発明のポリマーを製造するのに使用することのできるイオン性触媒の1つの製造法は(a)第1成分がその原子価よりも1つ小さい配位数をもつカチオンを形成しうる第2成分(以下に述べる)のカチオンと結合する少なくとも1個の置換基を含む元素の周期律表の第3-10族またはランタナイト系の金属のモノ(シクロペントジエニル)誘導体である少なくとも1つの第1成分と、(b)プロンステッド酸の塩であり非配位性の相溶性アニオンである少なくとも1つの第2成分とを混合することを含む。

更に詳しくは、プロンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオンは、電荷をもつ金属または金属メタロイドのコアを含む单一の配位錯体からなることができ、このアニオンは嵩高で非親核性である。ここにいう「メタロイド」とは半金属特性を示すホウ素、リンのよ

うな非金属を含む。

カチオン性錯体の製造に使用しうるモノシクロペントジエニル金属成分(第1成分)の例としてチタン、ジルコニウム、バナジウム、ハフニウム、クロム、ラントンの誘導体があげられるが、これらに限定されない。好ましい成分はチタンまたはジルコニウムの化合物である。好適なモノシクロペントジエニル金属成分の例として、ヒドロカルビル置換モノシクロペントジエニル金属化合物たとえば(1-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペントジエニル)-1,2-エタシジイルジルコニウムジメチル；(1-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^6$ -シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジメチル；(メ

チルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジベンジル; (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジメチル; (エチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) メチレンチタンジメチル; ( $\epsilon$ -ブチルアミド) ジベンジル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジフェニル; (フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジフェニルがあげられるが、これらに限定されない。

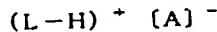
このような成分は対応する金属クロライドと置換シクロペンタジエニル基のジリチウム塩を混合することによって容易に製造される。置換シクロペンタジエニル基の例としてたとえばシクロペンタジエニル-アルカンジイル、シクロペンタジエニル-シランアミド、またはシクロペンタジエニル-ホスファイト化合物があげられる。反応は不活性液体たとえばテトラヒドロフラン、C<sub>5-10</sub>アルカン、トルエン中で、通常の合成法を使用して行われる。なお、第1成分は溶媒中のシクロペンタジエニル化合物の第1族誘導体の反応によって製造することができ、塩副生成物は分離される。シクロペンタ

ジエニル化合物のマグネシウム誘導体が好ましい。反応はシクロヘキサン、ペンタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエンまたはそれらの混合物のような不活性溶媒中で行うことができる。生成する金属シクロペンタジエニルハライド錯体は種々の技術を使用してアルキル化することができる。一般に、金属シクロペンタジエニルアルキルまたはアリール錯体は、金属シクロペンタジエニルハライド化合物の、第1族または第11族金属のアルキルまたはアリール誘導体によるアルキル化によって製造することができる。好ましいアルキル化剤は通常の合成技術を使用するアルキルリチウムおよびグリニア誘導体である。反応は不活性溶媒たとえばシクロヘキサン、ペンタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、またはそれらの混合物中で行うことができる。好ましい溶媒はトルエンとテトラヒドロフランの混合物である。

本発明に有用なイオン性触媒の製造に第2成分として有用な化合物は、プロト

ン供与性であるプロンステッド酸であるカチオンと、相溶性の非配位性のアニオンとからなる。好ましいアニオンは電荷を有する金属またはメタロイドのコアからなる单一錯体を含むアニオンである。このアニオンは活性触媒種（第3-10族またはランタナイト系のカチオン）を安定化しうる比較的大きなアニオンであり、二成分が結合するときに生成され、エチレン性、ジエチレン性およびアセチレン性不饱和基質または他の中性ルイス塩基たとえばエーテルおよびニトリルによって置換されうるように十分に移動しやすい。好適な金属としてアルミニウム、金およびプラチナがあげられるが、これらに限定されない。好適なメタロイドとしてはホウ素、リンおよびケイ素があげられるが、これらに限定されない。単一の金属もしくはメタロイド原子を含む配位錯体を構成するアニオン含有化合物はもちろん周知であり、多くのものがある。とくにア

ニオン部分中に単一のホウ素原子を含む化合物は商業的に入手しうる。この点で  
、単一のホウ素原子を含む配位錯体を構成するアニオン含有塩が好ましい。  
非常に好ましくは、本発明の触媒の製造に有用な第2成分は次の一般式によつて表すことができる。



上記の式において、

Lは中性ルイス塩基であり；

(L-H)<sup>+</sup>はプロンステッド酸であり；そして

[A]<sup>-</sup>は匹敵する非配位性のアニオンである。

更に好ましくは[A]<sup>-</sup>は次式に相当する。



式中、M'は元素の周期律表の第5-15族からえらばれた金属またはメタロイドであり；

Qはそれぞれの場合独立に、ハイドライド、20個までの炭素のジアルキルアミド、ハライド、アルコキシド、ヒドロカルビル、および置換ヒドロカルビル基からなる群からえらばれる。ただし1以下の場合にQはハライドであり、そしてqはM'の原子価より1つ大きい。

本発明の触媒の製造に特に有用なホウ素含有の第2成分は次の一般式によって表すことができる。



ただし上記式中、

Lは中性ルイス塩基であり；

[L-H]<sup>-</sup>はプロンステッド酸であり；

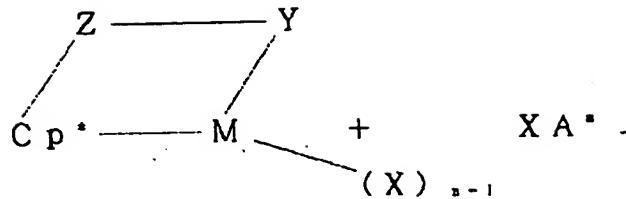
Bは原子価3のホウ素であり；そして

Qは前記定義のとおりである。本発明の改良触媒の製造に第2成分として使用しうるホウ素化合物の例として次のものをあげること

ができるが、これらに限定されない。トリアルキル置換アンモニウム塩たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリス(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、およびトリエチルアンモニウムテトラキス(3,5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート。また次のものも好適である。N,N'-ジアルキルアンモニウム塩たとえばN,N-ジメチル-アニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチル-アニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチル-2,4,6-トリメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、ジアルキルアンモニウム塩たとえばジ(i-プロピル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、およびジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレート；トリアリールホスホニウム塩たとえばトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(エチルフェニル)ホスホニウムテトラキスベンタフルオロフェニルボレート、およびトリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラフェニルボレート。

この方法で製造される好ましいイオン性触媒は次式(IV)に相当する限定電荷分離構造をもつ触媒である。

(IV)



ただし上記式 (IV)において、

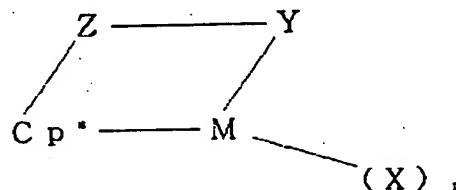
Mはチタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり；

C p\*、X、およびZは式 (I) について定義したとおりであり；

nは1、2、3、または4であつて、Mの酸化状態より2だけ小さく、そして  
XA\*は-XB ( $C_6 F_5$ )<sub>3</sub>である。

この種のカチオン性錯体は次式 (V) に相当する金属化合物を共触媒と接触させることによって有利に製造することができる。

(V)



上記の式 (V)において、

C p\*、M、およびnは式 (IV) について前述したとおりである。

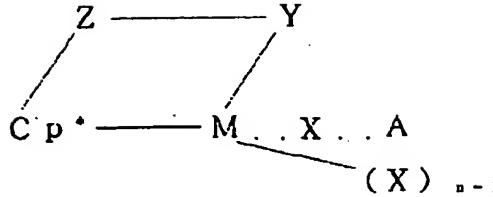
式 (V) の金属化合物をトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン共触媒と、  
Xの引抜きとアニオナーXB ( $C_6 F_5$ )<sub>3</sub>の生成を起こす条件下に接触させる

好ましくは上記のイオン性触媒中のXはC<sub>1-10</sub>ヒドロカルビルであり、最も好  
ましくはメチルである。

式 (V) は限定電荷分離構造と呼ばれる。然しながら、特に固体形体において  
、触媒は十分に電荷分離されていないことがありうる。

ことが理解されるべきである。すなわち、X基は金属原子Mに部分共有結合を保  
持することがある。従って触媒は処理用式 (VI) として別に示すことができる。

(VI)



この触媒は第4族またはランタナイト金属の誘導体とトリス(ペントフルオロフェニル)ボランを不活性希釈剤たとえば有機液体中で接触させることによって好ましく製造される。トリス(ペントフルオロフェニル)ボランは商業的に入手しうるルイス酸であり、周知技術により容易に製造することができる。この化合物はMarksらによってJ. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623-3625にジルコン類のアルキル引抜きにおける使用として記載されている。

元素の周期律表のすべての引用は、CRCプレス、インコーポレーテッド、1989の刊行による元素の周期律表を参照する。族または族類の引用はIUPAC系の番号を使用してこの表に反映されている族または族類のことをいう。

本発明の触媒組成物に有用な他の化合物は、特に他の第4族またはランタナイト金属を含む化合物は、当業者にとってもちろん自明であろう。

本発明のポリマーを製造する重合条件は一般に溶液重合法において重要であるが、本発明の適用はこれらに限定されない。スラリおよび気相重合法も重要であると信ぜられる。ただし適正な触媒と重合法が用いられる。

多段の反応器重合法も本発明において有用である。たとえば米国特許第3, 914, 342号にそのような方法が記載されている。多段の反応器は直列に又は並列に操作することができる。少なくとも1つの反応器に少なくとも1つの拘束幾何触媒が使用される。

一般に、本発明による連続重合はチグラー・ナックまたはカミンスキイ・シン型の重合反応について当業技術に周知の条件で達成される。すなわち、0°C~250°の温度および大気圧~1000気圧(100MPa)の圧力で達成される。所望ならば、懸濁、スラリ、気相または他の操作条件を使用することができる。担体を使用することもできるが、好ましくは触媒は均一様式で、すなわち溶液

様式で、使用される。触媒と共に触媒成分が重合プロセスに直接に加えられれば活性触媒系がその場で生成し、好適な溶媒または希釈剤が、縮合したモノマーを含めてこの重合プロセスに使用されることがもちろん理解されるであろう。然し、重合混合物に触媒を加える前に好適な溶媒に別の工程で活性触媒を作るのが好ましい。

本発明の発泡構造物は当業技術に知られる如何なる物理的形体、たとえばシート、ブランク、またはバーン・ストックの形体をとることができる。他の有用な発泡体は膨張性もしくは発泡性の粒子、成形性発泡性粒子、またはビーズ、及びこれらのビーズの膨張および／または癒合および溶接によって生成される物品である。

エチレン系ポリマー発泡構造物の製造法、およびそれらを処理する方法に対するすぐれた教示はシーソー・ピー・パークの「ポリオレフィン・フォーム」第9章、Handbook of Polymer Foams and Technology, ミュニチ、ビーンナ、ニューヨーク、バルセロナのハンサー・パブリッシャーズ(1991)刊行のD. Klempner and K. C. Friesch編集にみられる。

本発明の発泡構造物は、エチレン系ポリマー物質と分解性化学発

泡剤とをブレンドし加熱して発泡性可塑化または溶融したポリマー物質を作り、この発泡性溶融ポリマー物質をダイから押出し、この溶融ポリマー物質中に交差結合剤を含む、そしてこの溶融ポリマー物質を昇温に露出して発泡剤を放出させ発泡構造を作ることによって製造される。ポリマー物質と化学発泡剤は当業技術に知られる手段たとえば押出し機、ミキサー、またはブレンダーによって混合および溶融ブレンドすることができる。化学発泡剤は、ポリマー物質を加熱して溶融形にする前に、ポリマー物質と乾式ブレンドするのが好ましいが、ポリマー物質が浴融相にあるときに加えることもできる。交差結合は交差結合剤の添加によって又は放射線によって誘起させることができる。交差結合の誘起および膨張または発泡を行うための昇温への露出は同時に又は逐次に行うことができる。交差結合剤を使用するとき、それは化学発泡剤と同様にポリマー物質に配合される。

更に、交差結合剤を使用する場合、発泡性ポリマー溶融物質は好ましくは150°C未満の温度に加熱もしくは露出して、交差結合剤または発泡剤の分解を防ぎ、早まつた交差結合を阻止する。放射線交差結合を使用する場合、発泡性ポリマー物質を好ましくは160°C未満の温度に加熱もしくは露出して発泡剤の分解を阻止する。発泡性溶融ポリマー物質を所望の形状のダイを通して押出して発泡構造物を作る。この発泡性構造物を次いでオーブンのような高温（代表的に150°C～250°C）で交差結合させ膨張させる。放射交差結合を使用するときには、発泡性構造物を照射してポリマーを交差結合させ、次いでこれを上述の昇温で膨張させる。本発明の構造物は、有利には交差結合剤または放射のいずれかを使用して上記の方法によりシートまたは薄板にすることができる。

本発明の発泡構造物はGB2, 145, 961Aに記載されているような長いランドのダイを使用する押出し法によって連続薄板構造物にすることができる。この方法において、ポリマーと分解性発

泡剤と発泡剤を押出し機中で混合し、この混合物を加熱してポリマーを交差結合させ、発泡剤を長いランドのダイの中で発泡させ；そしてダイを通して発泡構造物から成形を行う。発泡構造物とダイの接触は適当な潤滑剤によって潤滑させる。

本発明の発泡構造物はまた、物品成形用に好適な交差結合発泡ビーズにすることができる。発泡ビーズを作るために、別々の樹脂粒子たとえば顆粒樹脂ペレットは、実質的に不溶の液体たとえば水に懸濁させる；オートクレープまたは他の圧力容器中で昇圧および昇温で交差結合剤および発泡剤を含浸させる；そして大気圧または減圧領域に放出して発泡ビードを作る。ポリマービーズは発泡剤で含浸され、冷却され、容器から放出され、次いで加熱またはスチームによって膨張せしめられる。上記の方法の誘導において、ステレンモノマーは交差結合剤と共に懸濁ペレットに含浸させてエチレン性ポリマー物質を含むグラフトインターにすることができる。懸濁状態の又は非水状態の樹脂ペレットに発泡剤を含浸させることもできる。次いで膨張性ビーズは水蒸気加熱により膨張せしめられ、通常の方法によって成形して膨張性ポリスチレン発泡ビーズとされる。

この発泡ビーズは当業技術において知られている手段によって成形することができる。たとえば発泡ビーズを鋳型に充填し、鋳型を圧縮してビードを圧縮し、そしてビーズをたとえばスチームにより加熱してビーズの癒合と溶接を行って物品を作る。任意にビーズは、鋳型への充填の前に、空気または他の発泡剤により予備加熱することができる。上記の方法および成形法についてのすぐれた教示はシー・ピー・パークの上記刊行物の pp 227-233；米国特許第3, 886, 100号；米国特許第3, 959, 189号；米国特許第4, 168, 353号および米国特許第4, 429, 059号にみられる。発泡ビーズはまたポリマーと交差結合剤と分解性混合物との混合物を適当な混合装置または押出し機中で製造し、この混

合物をペレットに成形し、そしてこのペレットを加熱して交差結合および膨張させることによっても製造することができる。

物品に成形するのに好適な交差結合発泡体ビーズを製造する別のある方法がある。エチレンポリマー物質を溶融し、通常の発泡体押出し装置中で物理的発泡剤と混合して実質的に連続の発泡ストランドを作る。この発泡ストランドを顆粒化もしくはペレット化して発泡ビードを作る。この発泡ビードを次いで放射によって交差結合させる。この交差結合発泡ビーズを次いで癒着および成形して、他の発泡ビーズ法について上述のようにして、種々の物品を作る。この方法に対する追加の教示は米国特許第3, 616, 365号、およびシー・ピー・パークらの上記刊行物の pp 224-228にみられる。

本発明の発泡構造物は2つの異なる方法によってバーン・ストック形体で製造することができる。1つの方法は交差結合剤の使用を含み、他の方法は放射を使用する。

本発明の発泡構造物は、エチレン性ポリマー物質と交差結合剤と化学発泡剤を混合してスラブを作り、この混合物を鋳型中で加熱して交差結合剤がポリマー物質を交差結合させ発泡剤を分解しうるようにし、そして鋳型中の圧力の放出によって膨張させる、ことによってバーン・ストック形体で作ることができる。任意に、圧力放出の際に生成するバーン・ストックは、更なる膨張を行うために再

加熱することができる。

交差結合ポリマーシートは、高エネルギービームによるポリマーシートの照射により、または化学交差結合剤を含むポリマーシートの加熱により作ることができる。交差結合ポリマーシートを所望の形状に切断し、ポリマーの軟化点以上の温度で高圧の窒素を含浸させ、圧力を解放してシート中の泡の核形成および若干の膨張を行う。シートを軟化点以上で低圧において再加熱し、次いで圧力を解放して発泡体を膨張させる。

本発明の発泡構造物の製造に有用な発泡剤は分解性化学発泡剤を包含する。このような化学発泡剤は高温で分解してガスまたは蒸気を生成し、ポリマーを発泡形体にふくらませる。この化学発泡剤はポリマー物質と容易にドライブレンドし、うるよう好ましくは固体の形体をとる。化学発泡剤としてアゾジカルボンアミド、アゾジイソブチロニトリル、ベンゼンスルホヒドラジド、4, 4-オキシベンゼンスルホニルーセミカルバジド、p-トルエンスルホニルーセミカルバジド、バリウムアゾジカルボキシレート、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド、N, N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン、4, 4-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、およびトリヒドラジノトリアジンがあげられる。アゾジカルボンアミドが好ましい。化学発泡剤についての追加の教示はシー・ピー・パークの上記刊行物 p p 2 0 5 - 2 0 8、およびエフ・エイ・シュトブの“Polyolefin Foam Handbook of Polymer Foams and Technology, pp. 38 2 - 4 0 2、ディ・ケイ・フレンバーおよびケイ・シー・Frisch著、ハンサー・パブリッシャーズ、ミュンヘン、ウィーン、ニューヨーク、バルセロナ(1991年)刊行にみられる。

化学発泡剤はポリマー kg 当たり 0. 2 ~ 5. 0、好ましくは 0. 5 ~ 3. 0、最も好ましくは 1. 2 ~ 2. 50 モルのガスまたは蒸気を放出するに十分な量でポリマー物質とブレンドされる。

本発明の発泡構造物を製造するのに有用な交差結合剤は有機バーオキサイドである。有用な有機バーオキサイド交差結合剤として 1, 1-ジ-tert-ブチルバ-

オキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン；ジクミルバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルバーオキシ）ヘキサン；1-ブチルクミルバーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ（ブチルバーオキシ）-ジイソプロピルベンゼ

ン、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-（*t*-ブチルバーオキシ）ヘキサンかあげられる。ジクミルバーオキサイドが好ましい試剤である。有機バーオキサイド交差結合剤についての追加の教示はシー・ピー・パークの上記刊行物 pp 198-204にみられる。

放射線による交差結合は通常の種類のいずれかによって行うことができる。有用な放射線の種類として電子ビームまたはペータ線、ガンマ線、X線、またはニュートロン線があげられる。放射はポリマー基を発生させることによって交差結合を行い、この基が集まって交差結合するものと信ぜられる。放射線交差結合に関する追加の教示はシー・ピー・パークの上記刊行物 pp 198-204にみられる。

本発明の発泡構造物を製造するいくつかの方法において、物理的発泡剤を使用することができる。物理的発泡剤として有機および無機の試剤があげられる。好適な無機発泡剤として二酸化炭素、窒素、アルゴン、水、空気、およびヘリウムがあげられる。有機発泡剤として、1-9個の炭素原子をもつ脂肪族炭化水素、1-3個の炭素原子をもつ脂肪族アルコール、および1-4個の炭素原子をもつ完全および部分ハロゲン化炭化水素があげられる。脂肪族炭化水素としてメタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、およびネオペンタンがあげられる。脂肪族アルコールとしてメタノール、エタノール、*n*-ブロノールおよびイソブロノールがあげられる。完全および部分ハロゲン化脂肪族炭化水素としてフルオロカーボン類、クロロカーボン類およびクロロフルオロカーボン類があげられる。フルオロカーボンの例はメチルフルオライド、ペーフルオロメタン、エチルフルオライド、1, 1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1, 1, 1, 2-テトラフル

オロエタン (HFC-134a)、ペントフルオロエタン、ジフルオロメタン、  
バーフルオロエタン、2, 2-ジフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロ  
プロパン、バーフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、バ  
ーフルオロブタン、バーフルオロシクロブタンである。本発明に使用する部分ハ  
ロゲン化クロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンとして、メチルクロライ  
ド、メチレンクロライド、エチルクロライド、1, 1, 1-トリクロロエタン、  
1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b)、1-クロロー-  
1, 1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HC  
FC-122)、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (HC  
FC-123)、および1-クロロー-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン (HC  
FC-124) があげられる。完全ハロゲン化クロロフルオロカーボンとし  
てトリクロロモノフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン  
(CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、1, 1  
-トリフルオロエタン、ペントフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエ  
タン (CFC-114)、クロロヘptaフルオロプロパン、およびジクロロヘキ  
サフルオロプロパンがあげられる。

発泡性ポリマーをつくるためにポリマー溶融物に配合すべき発泡剤の量は、  
0. 2~5. 0好ましくは0. 5~3. 0、最も好ましくは1. 0~2. 50モ  
ル/kgポリマーである。

本発明の発泡構造物はASTM D-2765-84、方法Aにより測定して  
5~90%更に好ましくは30~70%の交差結合密度をもつ。

本発明の発泡構造物は500未満の、更に好ましくは250未満の、最も好ま  
しくは150未満kg/立方メートルの密度をもつ。発泡構造物はASTM D  
3576により測定して0. 05~5.

0、更に好ましくは1. 0~2. 0、最も好ましくは0. 2~1. 0mlの平均  
細孔径をもつ。

本発明の発泡構造物は密閉気泡または開放気泡でありうる。好ましくは、本發  
明の発泡構造物はASTM D2856-Aにより測定して90%より多い密閉

気泡である。

種々の添加物を本発明の発泡構造物に配合することができる。このような添加物はたとえば無機充填剤、安定性制御剤、核剤、着色剤、酸化防止剤、酸除去剤、紫外線吸収剤、難燃剤、加工助剤、および押出し助剤である。

本発明の実施例を以下に述べるが、これらは本発明を限定するものと解すべきではない。他に示さない限り、すべての%、部、または割合は重量基準である。

#### 実施例 1

本発明の交差結合エチレン系ポリマー発泡構造物を以下に示す方法により製造する。拘束幾何触媒を用いて製造した実質的に線状のエチレン性ポリマー (CG CT樹脂) をジクミルバーオキサイドを用いて交差結合させ、アソジカルボンアミドを用いて膨張させて発泡構造物を製造する。

CG CT樹脂、DCP、およびアソジカルボンアミドを、Model System 90 Tohque Rheometer 混合ボウル (ハーク・ブッヒラー・インストルメンツ・インコーポレーテッド) の中で処理した。CG CT樹脂は0.873 g/ccの密度、5.2 dg/分のメルトイインデックス ( $I_2$ ) および10.4の $I_{10}/I_2$ をもつエチレン/オクテンコポリマー 76/24 (ASTM 2238、方法Bの赤外技術により測定) であった。40 gの顆粒状樹脂を、140°Cおよび20 rpmのモータ速度に保たれたハーカミキサー中で5分間、6 gのアソジカルボンアミドと窒素雰囲気下に混合する。次いで、予め定めた量のDCPを

加え、更に5分間混合した。発泡性混合物を150°Cのホット・プレス上で約0.080インチ (1.2 mm) の厚さのシートにプレスした。このシートを約1/2インチ×1/2インチ (1.3 cm×1.3 cm) の大きさの試料に切断した。この発泡性試料を次いで230°Cに保持された熱風オープン中で種々の時間膨張させ、最適の膨張時間を決定した。

表1に示すように、樹脂は比較的広い範囲のCDP濃度およびオープン露出温度において小さい気泡後の合理的に低い密度の発泡体を与えた。4.8ポンド/立方フィート (pcf) (77 kg/m<sup>3</sup>) 程度の低い密度をもつ発泡体が0.

8 DCP 水準で達成された。この発泡体は非常に柔軟で強靭であり弾力性があつた。

表 1

試験 No.	DCP 水準 (1)	膨張時間 (2)	発泡体密度 (3)	発泡体密度 (4)	気泡径 (5)
1.1	0.5	180	24.6	423	ND
1.2	0.5	220	23.1	370	ND
1.3	0.7	180	18.5	296	ND
1.4	0.7	190	5.7	90	ND
1.5	0.7	200	14.5	232	ND
1.6	0.8	190	5.3	85	0.35
1.7	0.8	230	4.8	77	0.30
1.8	0.9	150	7.4	119	ND
1.9	0.9	180	7.8	125	ND
1.10	1.0	180	8.00	128	ND
1.11	1.0	190	37.4	599	ND

- (1) ポリマー 100 部当たりに混合したジクミルパーオキサイドの部数
  - (2) オーブン中で膨張させた試料の時間 (単位: 秒)
  - (3) 発泡体の密度 (ポンド/立方フィート)
  - (4) 発泡体の密度 (kg/cm<sup>3</sup>)
  - (5) ASTM D 3576 により決定した気泡径 (mm)
- ND = 測定せず

#### 実施例 2

本発明の交差結合エチレン系ポリマー発泡構造物を実質的に実施例 1 の方法により製造した。ただし異なった CGCT 樹脂を使用した。この CGCT 樹脂は 0.888 g/cc の密度、3.0 のメルトイインデックス、および 7.9 の I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> をもっていた。表 2 に示すように、比較的低密度の良好な品質の発泡構造物をえた。えられた

最小密度は試験2. 9の6. 1 p c f ( $98 \text{ kg/m}^3$ ) であり、これは実施例1でえられた(試験1. 7)最小密度よりもやや高かった。試験2. 9の発泡構造物の気泡径は0. 39 mmであった。実施例2よりも高いI<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>樹脂を使用した実施例1の発泡構造物はその低い密度のために実施例2のものよりも望ましい。高級I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>樹脂は高い溶融弾性を提供し、これは発泡体の膨張にとって明らかに有利である。

表 2

試験 No.	DCP 水準 (1)	膨張時間 (2)	発泡体密度 (3)	発泡体密度 (4)
2. 1	0. 5	180	23. 4	375
2. 2	0. 5	220	32. 6	522
2. 3	0. 7	180	15. 2	243
2. 4	0. 7	220	20. 7	331
2. 5	0. 8	190	12. 9	207
2. 6	0. 8	230	8. 4	135
2. 7	0. 9	200	9. 5	152
2. 8	0. 9	215	8. 6	138
2. 9	0. 9	220	6. 1	98
2. 10	1. 0	180	35. 2	564
2. 11	1. 0	210	8. 8	140
2. 12	1. 0	225	41. 7	668

- (1) ポリマー100部当たりに混合したジクミルバーオキサイドの部数
- (2) オーブン中で膨張させた試料の時間(単位:秒)
- (3) 発泡体の密度(ポンド/立方フィート)
- (4) 発泡体の密度( $\text{kg/cm}^3$ )

#### 実施例3

本発明の交差結合エチレン系ポリマー発泡構造物を実施例1に実質的に従って

製造した。ただし樹脂ブレンドを使用した。使用した樹脂は CGCT-LLDPE 樹脂と通常の LDPE 樹脂とのブレンドであった。この樹脂ブレンドは 0.92 の密度、1.1 のメルトイソデックス、7.2 の  $I_{10}/I_2$  をもつ CG<sub>3</sub> 樹脂と 0.916 g/cc の密度および 5.5 のメルトイソデックスをもつ通常の LDPE 樹脂との 50/50 重量ブレンドであった。

0.4 pph の DCP 水準で、4.1 pcf (66 kg/m<sup>3</sup>) および 0.4 mm 気泡径の良好な品質の発泡体が達成された。この結果は、低いメルトイソデックスの CGCT 樹脂を LDPE 樹脂と共に使用して低い密度の発泡体がえられる事を実証している。

#### 実施例 4

本発明の交差結合エチレン性ポリマー発泡構造物を、同じ CGCT 樹脂を用いて実施例 1 に実質的に従って製造した。DCP 水準と膨張時間はそれぞれ 0.8 pph および 230 秒であった。

生成する発泡構造物は 4.2 pcf (67.2 kg/m<sup>3</sup>) の合理的に低い密度および 0.8 mm の合理的に小さい気泡径をもっていた。

この発泡構造物は望ましい強度および強靭特性を示した。この構造物は 2.8 psi の 25% 圧縮強度 (ASTM D-3575B)、18% の 50% 曲げにおける圧縮固定 (ASTM D-3575A)、92 psi (630 kPa) の引張り強度 (t.s.) (ASTM D-3575E)、および 3.94% の引張り伸び (t.e.) (ASTM D-3575E) をもっていた。強靭性は (t.s.) × (t.e.) / (2) (100) により計算することができ、362 psi (2500 kPa) の望ましく高い値をえた。

本発明の発泡構造物およびその製造法の態様を特定の詳細に関して示したけれども、製造法に応じて及び製造者の望みに応じて、本発明は種々の変化によって変性することができ、然もそれらはここに示す新しい教示と原理の範囲内にある、ということが理解されるであろう。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/02360

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) :C08J 9/14  
US CL :521/79, 81, 143

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 521/79, 81, 143

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4,387,169 (ZABROCKI et al.) 07 June 1983, see entire document.	1-13
A	US, A, 4,649,001 (NAKAMURA et al.) 10 March 1987, see entire document.	1-13
A	US, A, 4,931,484 (HOVIS et al.) 05 June 1990, see entire document.	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	citation defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance	"X"
"E"	earlier document published on or after the international filing date	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"G"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"Q"
		document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

JUL 13 1994

20 JUNE 1994

Authorized officer  
MORTON FOELAK  
Telephone No. (703) 308-2351

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
Facsimile No. (703) 305-3230

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), CA, FI, JP, KR

(72) 発明者 ナイト, ジョージ ダブリュー  
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レー  
ク ジャクソン ノース ブロード 1618